

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-186650

(43)Date of publication of application : 14.07.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/023

C08L 61/06

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 09-302205

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
OLIN MICROELECTRON CHEM INC

(22)Date of filing : 04.11.1997

(72)Inventor : TAN SHIRO  
KAWABE YASUMASA  
HONDA KENJI

(30)Priority

Priority number : 96 743592 Priority date : 04.11.1996 Priority country : US

## (54) POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the positive photoresist composition enhanced in performance by use of a novel novolak resin.

SOLUTION: The material of mixture of phenols are phenol monomers selected from m- and p-cresols, and 2,3-, 3,4-, and 3,5-xilenols, and these mixtures, and a methoxyphenols monomer selected from p-, m-, and o- methoxyphenols, and the aldehydes are used in a stoichiometric amount of 40-200mol% of the total phenols, and the obtained alkali-soluble novolak binder resin has a weight average molecular weight of 3,000-20,000 and a molecular weight dispersion degree of 1.5-4.0 and a dissolution rate of 3-100&amp;angst;/sec in an aqueous solution of 2.38weight% tetramethylammonium oxide at 23° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

識別記号	F I
023 5 1 1	G 0 3 F 7/023 5 1 1
06	C 0 8 L 61/06
039	G 0 3 F 7/039
027	H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求
未請求
請求項の数7
O L
(全 21 頁)

特願平9-302205  平成 9 年(1997) 11 月 4 日  特 許 第 7 4 3 - 5 9 2 号 1996 年 11 月 4 日 1 米 国 ( U S )	(71) 出願人 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地  (71) 出願人 592188748 オリン・マイクロエレクトロニツク・ケミカルズ・インコーポレイテツド OLIN MICROELECTRONI C CHEMICALS, INC. アメリカ合衆国コネチカツト州06856-4500. ノーウオーク. メリツト7 501  (72) 発明者 丹 史郎 静岡県焼津市三ヶ名 647-7  (74) 代理人 弁理士 荻野 平 (外 3 名)
	最終頁に続く

c) ポジ型フォトレジスト組成物

(修正有)

ノボラック樹脂による優れた性能のポ  
スト組成物を提供する。  
フェノール類の混合物の原料は、m-及  
p-; 2, 3-, 3, 4-, 3, 5-キシ  
レンの混合物群から選ばれるフェノール  
類、m-, o-メトキシフェノール及  
p-群から選ばれるメトキシフェノールモ  
ノマー類の量が全てのフェノール部との反  
應当量の約40~200%; 重量平均分  
子重量20000、分子量分散度が1.5  
~3.8重量%のテトラメチルアンモニ  
ウムサイド水溶液における23℃での溶解  
速度1Å/秒であるアルカリ可溶性ノボラッ  
クを含むポジ型フォトレジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フェノール類の混合物と少なくとも 1 つのアルデヒド類との付加縮合反応により得られるアルカリ可溶性ノボラックバインダー樹脂であって、該反応のためのフェノール類の混合物の供給原料は：

(1) 該フェノール類の混合物の約 33～83 モル%が m-クレゾールであり；

(2) 該フェノール類の混合物の約 1～4 モル%が p-クレゾールであり；

(3) 該フェノール類の混合物の約 10～60 モル%が、2, 3-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれるフェノールモノマーであり；及び

(4) 該フェノール類の混合物の約 5～55 モル%が、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、o-メトキシフェノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれるメトキシフェノールモノマーである；該アルデヒド類の量が、該フェノール類の混合物における全てのフェノール部との反応に必要な化学量論量の約 40～200% である；重量平均分子量 (Mw) が約 3000～20000 であり、分子量分散度 (Mw/Mn) が 1.5～4.0 であり、更に 2.38 重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド (TMAH) 水溶液における 23℃での溶解速度が 3～100 Å/秒であるアルカリ可溶性ノボラックバインダー樹脂を含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 2】 前記反応のためのフェノール類の混合物の供給原料が、約 40～70 モル%の m-クレゾール；約 2～4 モル%の p-クレゾール；約 15～45 モル%の、2, 3-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれるフェノールモノマー；及び約 10～40 モル%の、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、o-メトキシフェノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれるメトキシフェノールモノマーを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 3】 前記反応のためのフェノール類の混合物の供給原料が、約 45～60 モル%の m-クレゾール；約 1～2 モル%の p-クレゾール；約 15～30 モル%の、2, 3-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれるフェノールモノマー；及び約 15～30 モル%の、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、o-メトキシフェノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれるメトキシフェノールモノマーを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 4】 前記アルデヒド類が、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアル

デヒド、クロロアセトアルデヒド及びそれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 5】 アルカリ可溶性ノボラックバインダー樹脂の重量平均分子量 (Mw) が約 4000～18000 であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 6】 アルカリ可溶性ノボラックバインダー樹脂の分子量分散度 (Mw/Mn) が 1.8～3.5 であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 7】 下記 (a)、(b) 及び (c) を含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

(a) フェノール類の混合物と少なくとも 1 つのアルデヒド類との付加縮合反応により得られるアルカリ可溶性ノボラックバインダー樹脂であって、該反応のためのフェノール類の混合物の供給原料が下記 (1)～(4) を含む：

(1) 該フェノール類の混合物の約 33～83 モル%が m-クレゾールである；

(2) 該フェノール類の混合物の約 1～4 モル%が p-クレゾールである；

(3) 該フェノール類の混合物の約 10～60 モル%が、2, 3-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれるフェノールモノマーである；及び

(4) 該フェノール類の混合物の約 5～55 モル%が、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、o-メトキシフェノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれるメトキシフェノールモノマーである；該アルデヒド類の量が、該フェノール類の混合物における全てのフェノール部との反応に必要な化学量論量の約 40～200% であり；重量平均分子量 (Mw) が約 3000～20000 であり、分子量分散度 (Mw/Mn) が 1.5～4.0 であり、更に 2.38 重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド (TMAH) 水溶液における 23℃での溶解速度が 3～100 Å/秒である；

(b) 前記ノボラックバインダー樹脂の量に対して 35～100 重量%の量の、少なくとも 1 つの光活性化化合物；及び

(c) 前記ノボラックバインダー樹脂の量に対して 10～60 重量%の量の、2～7 個のフェノール性基を有し、重量平均分子量が 1000 以下である少なくとも 1 つのポリヒドロキシ化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は放射線に感応する組成物に関する。特に本発明は、高い解像力と高感度、更に良好なフォトイメージパターンを備えたポジ型フォトレジスト組成物に関する。

## 【0002】

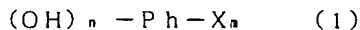
【従来の技術】集積回路（IC）は集積度を一層高めており、ウエハ上に形成されたフォトリソグラフィによるイメージパターンは、解像力において0.3 μm以下を必要とされる。この目的を達成するために、フォトリソグラフィによる画像形成のために使用されるフォトレジストは、過去10年間の最新のフォトレジストよりも、高解像力、高感度、及び垂直なプロファイルを有することが要求されている。ICデバイスに現在使用されている、最も一般的なg/i線用ポジ型フォトレジスト組成物は、バインダー樹脂としてのアルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂）と、光活性化化合物としてのポリフェノール化合物のナフトキノンジアジド（DNQ）エステルから構成される。例えば、ポジ型フォトレジスト組成物として、ノボラック型フェノール樹脂とDNQエステルの組み合わせが、USP-3, 666, 473号、USP-4, 115, 128号及びUSP-4, 173, 470号等に記載されている。また、最も典型的な例として、クレゾールホルムアルデヒドより成るノボラックとトリヒドロキシベンゾフェノンのDNQエステルのフォトレジスト組成物が、トンプソン「イントロダクション・トゥ・マイクロリソグラフィ」（L. F. Thompson 「Introduction to Microlithography」）（ACS出版、No. 219号、112～121頁）に記載されている。

【0003】フォトレジストの性能は、種々の要因によって影響される；例えば、バインダー樹脂、光活性化化合物及びその他の添加物の構造、これらの構成成分の組み合わせ、更に露光、現像及びその他プロセスパラメータ。特に、バインダー樹脂の構造と特性の関係は最も複雑な主題の1つである。高性能フォトレジストの処方に有用なバインダー樹脂、特にg/i線適用のためのものは、シュウ酸、硫酸等の酸の存在下、種々のフェノール誘導体と種々のアルデヒドあるいはケトンとの付加縮合反応により製造されるノボラック樹脂の群から選択される。ノボラック樹脂のモノマーとして使用される種々のフェノール誘導体の中で、m-クレゾールとp-クレゾールは最も有用なモノマー中に含まれる。殆どのノボラック樹脂は、m-クレゾール、p-クレゾール及び、キシレノールのような他のモノマーから構成される：即ち、

【0004】（1） 特開平2-93651号公報には、ノボラック樹脂合成のために、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノールとメトキシフェノールの組み合わせの使用が記載されている。それは、原材料の中のこれらのモノマーの特異的な組成を開示するものではない。しかしながら、この特許出願に示される全ての例は、フェノールのモノマーの供給材料におけるp-クレゾールのモル割合が、20%～53%の範囲に入り、p

ークレゾールが比較的高い濃度であることが記載している。

【0005】（2） 特公平6-54386号公報には、m-クレゾール及び一般式（1）で示される化合物の組み合わせの使用が記載されている：



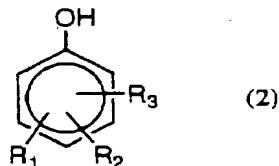
〔式中、X：-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> または -CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n；1～3、m=1～3（Ph=フェニル基を表す）〕。一般式

（1）で示される化合物は、キシレノール及びメトキシフェノールを含むが、p-クレゾールを含まない。

【0006】（3） 特公平3-54565号公報には、m-クレゾール、p-クレゾール、及び一般式（2）で示される群から選択される少なくとも1つのフェノール化合物の組み合わせの使用を開示している。

【0007】

〔化1〕



【0008】式中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は同じあるいは異なり、水素、水酸基あるいは-R<sub>4</sub>、-OR<sub>4</sub>、-COOR<sub>4</sub>（R<sub>4</sub>は炭素数1～4個のアルキル基である）である。

【0009】モノマー構造とポリマー構造の両方は、フォトレジスト性能を決定する上で重要である。例えば、ノボラック樹脂の分子量と分子量分散度は重要である。一般的に、その分子量は、耐熱性のような熱特性や、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシライド（TMAH）水溶液のような現像液における溶解速度に影響を及ぼす。一般的に、その分子量が増えると、耐熱性が増し、溶解速度が減少する。一方、上記分子量分散度はフォトレジスト性能における解像力とパターンプロファイルに影響を及ぼし、例えば分子量分散度が狭くなるとその性能はより良好となる。それ故、ノボラック樹脂は、特に高性能i線用フォトレジスト形成のため、分子量分散度を小さくする目的で分別される。いくつかの方法がノボラック樹脂の分別に適用された。例えば、その最も一般的な方法の1つが溶剤分別である。最近、超臨界液分別が、従来の溶剤分別法にとって代わった、その理由としてこの方法は、処理が困難な溶剤廃液を発生しない。

【0010】最近、進歩したi線フォトレジストは、i線リソグラフィの解像力の理論的な限界に近い0.3 μm以下の解像力を供給することを要求されている。従って、遠紫外線リソグラフィのようなより短い波長の露光による新しいリソグラフィ技術が、実際のICアプリケーションにおいて急速に要望されている。しか

しながら、有効な遠紫外線レジストあるいは露光装置の利用可能性のような遠紫外線リソグラフィ技術における技術的な障壁のために、i 線用フォトリソレジストは現在のリソグラフィの適用において重要な材料であり続けている。従って、i 線用フォトリソレジストの更なる改良が要求されている。最前線の i 線リソグラフィのためのこの要求性を満たすために、バインダー樹脂と光活性化化合物のようなフォトリソレジスト構成成分は、より優れた性能を与えるために設計されなければならない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規なノボラック樹脂を作成することによりこの要求を満足させるものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】従って、本発明の 1 つの態様は、下記アルカリ可溶性ノボラックバインダー樹脂を含むポジ型フォトリソレジスト組成物である。フェノール類の混合物と少なくとも 1 つのアルデヒド類との付加縮合反応により得られるアルカリ可溶性ノボラックバインダー樹脂であって、該反応のためのフェノール類の混合物の供給原料は：

(1) 該フェノール類の混合物の約 33～83 モル%が m-クレゾールであり；

(2) 該フェノール類の混合物の約 1～4 モル%が p-クレゾールであり；

(3) 該フェノール類の混合物の約 10～60 モル%が、2, 3-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれるフェノールモノマーであり；及び

(4) 該フェノール類の混合物の約 5～55 モル%が、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、o-メトキシフェノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれるメトキシフェノールモノマーである；該アルデヒド類の量が、該フェノール類の混合物における全てのフェノール部との反応に必要な化学量論量の約 40～200% である；重量平均分子量 (Mw) が約 3000～20000 であり、分子量分散度 (Mw/Mn) が 1.5～4.0 であり、更に 2.38 重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロキシサイド (TMAH) 水溶

(1) m-クレゾール：

(2) p-クレゾール：

(3) キシレノール：

(4) メトキシフェノール：

【0017】より好ましくは、

(1) m-クレゾール：

(2) p-クレゾール：

(3) キシレノール：

(4) メトキシフェノール：

【0018】更に好ましくは、

(1) m-クレゾール：

液における 23℃での溶解速度が 3～100 Å/秒であることを特徴とするアルカリ可溶性ノボラックバインダー樹脂。

【0013】本発明の第 2 の態様は、下記ポジ型フォトリソレジスト組成物である。下記 (a)、(b) 及び (c) を含むことを特徴とするポジ型フォトリソレジスト組成物。

(a) 上記アルカリ可溶性ノボラックバインダー樹脂；

(b) 前記ノボラックバインダー樹脂の量に対して 35～100 重量%の量の、少なくとも 1 つの光活性化化合物；及び

(c) 前記ノボラックバインダー樹脂の量に対して 10～60 重量%の量の、2～7 個のフェノール性基を有し、重量平均分子量が 1000 以下である少なくとも 1 つのポリヒドロキシ化合物。

【0014】更に、本発明は、これらの感放射線性混合物を基体に塗布し、それからこれら塗布された基体に露光し、現像する方法も包含する。また、本発明は、新規な製造物として、前記塗布された基体（画像形成前と後の両方）も包含する。

【0015】

【発明の実施の形態】アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、(1) m-クレゾール、(2) p-クレゾール、

(3) キシレノール (2, 3-キシレノール、3, 4-キシレノール及び 3, 5-キシレノールの少なくとも 1 種) 及び (4) メトキシフェノール (p-, m-及び o-メトキシフェノールの少なくとも 1 種) を含むフェノールモノマーとアルデヒド類とを反応させることにより得られる。上記の (1)、(2)、(3) 及び (4) のモノマーは、メチロール体として用いても良い。本発明において、(1) m-クレゾール、(2) p-クレゾール及び (3) キシレノール (2, 3-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノールの少なくとも 1 種) 及び (4) メトキシフェノール (p-, m-及び o-メトキシフェノールの少なくとも 1 種) の反応混合物の供給原料中の好ましい混合モル比率を、以下に示す。

【0016】つまり、本発明における好ましい混合比率は、

33 モル%～83 モル%

2 モル%～4 モル%

10 モル%～60 モル%

5 モル%～55 モル%

40 モル%～70 モル%

2 モル%～4 モル%

15 モル%～45 モル%

10 モル%～40 モル%

45 モル%～60 モル%

(2) p-クレゾール:

(3) キシレノール:

(4) メトキシフェノール:

1モル%~2モル%

15モル%~30モル%

15モル%~30モル%

メトキシフェノールを含有させると、含有させるものに比べて、よりデフォーカスラチチュードになり更に感度も向上する。

【19】本発明におけるアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオク、アセトアルデヒド、クロロアセトアルデヒド等とすることができる。これらの中で好ましく用いられるのは、ホルムアルデヒド及びパラホルムアルデヒド。これらのアルデヒド類は、単独で、もしくは2種類以上を組み合わせ用いられる。アルデヒド類の使用量フェノール類に対して0.4モル%~2.0モル%、好ましくは0.5~1.5モル%、更に好ましくは1.2モル%である。アルデヒド類の使用量が過剰であると感度、解像力及びデフォーカスラチチュードのバランスがとれたノボラック樹脂が得られる点で好ましい。

【20】縮合反応に用いられる酸性触媒としては、硫酸、ギ酸、酢酸及びシュウ酸等を使用すること、中でもシュウ酸が高熱処理後の分解による低残量で好ましい。

【21】本発明の上記成分からなるノボラック樹脂の平均分子量(Mw)は、3000~20000、好ましくは4000~18000、より好ましくは5000~16000の範囲である。3000未満では未露光現像後の膜減りが大きい。一方、20000を超えると現像速度が小さくなって感度が低下してしまう。10~20000のMwの範囲により、スカム形成が少なくなり、感度、解像度、DOFのバランスがとれるため、より優れた性能が得られる。

【22】ノボラック樹脂の低分子量成分の除去方法は、特開昭60-45238、同60-9734、同60-140235、同60-189739、同61-14229、特開平1-276131、同2-65、同2-275955、同2-282745、同4-101147、同4-122938等の公報に記載されている技術、例えば分別沈澱、分別溶解、カラムクロマトグラフィー、超臨界液分別等の方法が挙げられ、これにより除去する低分子量成分の好ましい量は、ノボラック樹脂の分子量のガウス分布のピークから、より低い分子量部分の20重量%~70重量%が好ましく、30重量%~60重量%が更に好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)のポリスチレン換算値をもとに算出される。また、より低い分子量成分の除去後のノボラック樹脂の分子量分散度(Pd)(重量平均分子量/数平均分子量Mnの比、即ちMw/Mn)が1.0、好ましくは1.8~3.5、更に好ましくは

は2.0~3.3である。Pdが4を越えるとリソグラフィ性能が低下する。

【0023】アルカリ可溶性ノボラック樹脂のアルカリ溶解速度は、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液23℃中、3~100Å/秒、好ましくは5~95Å/秒、より好ましくは10~90Å/秒である。アルカリ溶解速度がこの範囲であるとフォトリソグラフィの感度、解像力、デフォーカスラチチュード(DOF)のバランスが適切になる。ノボラック樹脂の溶解速度を調整するために、2つ以上のノボラックを用いることができる。

【0024】本発明において、ノボラック樹脂のアルカリ溶解速度は、ノボラック樹脂塗膜を2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液に浸せきさせた際に塗膜が完全に溶解される時間(秒)と膜厚

(Å)との関係から求めた溶解速度(Å/秒)を示す。併用可能なアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂と相溶すれば特に限定されないが、ポリヒドロキシスチレンあるいはそれを化学的に修飾した誘導体、アセトンビロガロール樹脂、アセトンレゾルシン樹脂等が耐熱性を良好とする点で好ましい。

【0025】次に、本発明で用いられる光活性成分(以下、PACともいう)は、分子内に2~7個のフェノール性水酸基を有するポリヒドロキシ化合物と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド及び/又は1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを、塩基性触媒の存在下で、エステル化することにより得られる。

【0026】本発明に用いられるPACの骨格として用いられるポリヒドロキシ化合物は、好ましくは分子内に2~7個のフェノール性水酸基を有し、より好ましくは分子内に3~5個のフェノール性水酸基を有する。

【0027】このようなポリヒドロキシ化合物の代表例としては:

(a) 2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6,3',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のようなポリヒドロキシベンゾフェノン類。

【0028】(b) 2, 3, 4-トリヒドロキシアセトフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルベンチルケトン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルヘキシルケトン等のようなポリヒドロキシフェニルアルキルケトン類。

(c) ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン等のビス(ポリヒドロキシフェニル)アルカン類、

【0029】(d) 3, 4, 5-トリヒドロキシアニソキサントロン、2, 3, 4-トリヒドロキシアニソキサントフェニル、3, 4, 5-トリヒドロキシアニソキサントフェニル等のポリヒドロキシアニソキサントエステル類、

【0030】(e) ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、ビス(3-アセチル-4, 5, 6-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン等のビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アルカン又はビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アリール類、

【0031】(f) エチレングリコールジ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコールジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)等のアルキレンジ(ポリヒドロキシベンゾエート)類、

【0032】(g) 2, 3, 4-ビフェニルトリオール、3, 4, 5-ビフェニルトリオール、3, 5, 3', 5'-ビフェニルトテロール、2, 4, 2', 4'-ビフェニルトテロール、2, 4, 6, 3', 5'-ビフェニルペンテロール、2, 4, 6, 2', 4', 6'-ビフェニルヘキサール、2, 3, 4, 2', 3', 4'-ビフェニルヘキサール等のポリヒドロキシビフェニル類、

【0033】(h) 4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン等のビス(ポリヒドロキシ)スルフィド類、

【0034】(i) 2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のビス(ポリヒドロキシフェニル)エーテル類、

【0035】(j) 2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド等のビス(ポリヒドロキシフェニル)スルフォキシド類、

【0036】(k) 2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォン等のビス(ポリヒドロキシフェニル)スルフォン類、

【0037】(l) トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4', 4''-トリヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2'', 3'', 4''-ペンタヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-

5'-テトラメチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4'-ヘキサヒドロキシ-5, 5'-ジアセチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4', 3'', 4''-オクタヒドロキシ-5, 5'-ジアセチルトリフェニルメタン、2, 4, 6, 2', 4', 6'-ヘキサヒドロキシ-5, 5'-ジプロピオニルトリフェニルメタン等のポリヒドロキシトリフェニルメタン類、

【0038】(m) 3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-5, 6, 5', 6'-テトラオール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサオール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-4, 5, 6, 4', 5', 6'-ヘキサオール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-4, 5, 6, 4', 5', 6'-ヘキサオール等のポリヒドロキシアニソキサント類、

【0039】(n) 3, 3-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)フタリド、3, 3-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)フタリド、3', 4', 5', 6'-テトラヒドロキシアニソキサント(フタリド-3, 9'-キサンテン)等のポリヒドロキシフタリド類、

【0040】 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(3, 5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)チオメチレン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エ

ル] - 3 - [α, α' - ビス (4'' - ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1 - [α - メチル - α - 3', 5' - ジメチル - 4' - ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1 - [α - メチル - α - (3' - メキシ - 4' - ヒドロキシフェニル) エチル] - 4 - α', α' - ビス (3'' - メトキシ - 4'' - ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1 - [α - メチル - α (2', 4' - ジヒドロキシフェニル) エチル] - 4 [α', α' - ビス (4'' - ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン等の特開平4-253058号公報に記のポリヒドロキシ化合物、

0041] また、PACの骨格の別の例としては、低分子量のノボラック樹脂である。

0042] 前記PACのエステル化反応は、例えば水化ナトリウム、炭酸ナトリウム、トリエチルアミン、メチルモルホリン、N-メチルジエチレンジアミン、4-ジメチルアミノピリジン等の塩基性触媒存在下行われる。該反応に用いることができる溶剤として、ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、メチケトン、N-メチル-2-ピロリドン、クロロホルム、メチルクロロホルム、トリクロロエチレンあるいはクロロエタン、及びそれらの組み合わせを挙げることができる。

0043] 通常のエステル化反応においては、エステル化数及びエステル化位置が種々異なる混合物が得られ、合成条件又はポリヒドロキシ化合物の構造を選択することにより、ある特定の異性体のみを選択的にエステル化させることができる。本発明でいうエステル化率、この混合物の平均値として定義される。

0044] このエステル化の程度は、ポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5- (及び/又は-4-) スルホンクロリドとの混合モル比を調整することにより制御できる。このエステル化の程度は、NQ部分と結合した、ポリヒドロキシ化合物のフェノール性ヒドロキシル基のモル%として定義される。ポリヒドロキシ骨格のエステル化の程度は、供給原料中においてDNQクロライド部に対するポリヒドロキシ骨格に合したヒドロキシル基のモル比を調整することにより御できる。好ましくはこの比は、1.0より大きく、そのヒドロキシル基がDNQ部と結合してない。そのエステル化のために、上記ポリヒドロキシ化合物の代わに低分子量のアルカリ可溶性樹脂、あるいはそれら混合物が使用することができる。

0045] 感光性化合物の配合量は、アルカリ可溶性ボラック樹脂100重量部に対し該化合物35~100重量部、好ましくは40~90重量部である。この使用量が35重量部未満では残膜率が著しく低下し、また00重量部を越えると感度及び溶剤への溶解性が低下する。

0046] 本発明に用いられる溶解促進剤(C)は、

10

20

30

40

50

分子量1000以下、好ましくは150~1000、より好ましくは250~600で、分子内に2~7個、好ましくは2~6個、より好ましくは2~5個のフェノール性水酸基を有するポリヒドロキシ化合物である。溶解促進剤のフォトレジスト組成物への添加により、感度を調整でき、解像力、デフォーカスラチチュードを改良できる。

【0047】本発明において、アルカリ溶解促進剤(C)として用いられる好ましいポリヒドロキシ化合物は、レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルシド、2, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラール、4, 4'-チオービス(1, 3-ジヒドロキシベンゼン)、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ビスフェノール、α, α', α''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、α, α', α''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリ(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジメチルメタン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリ(ヒドロキシフェニル)ブタン、[α, α, α', α'-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-ジメチルベンゼン等を挙げることができる。

【0048】これらのポリヒドロキシ化合物の本発明の組成物中の添加量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、10~60重量部、好ましくは20~50重量部の範囲である。

【0049】感光物、アルカリ可溶性ノボラック樹脂及びアルカリ溶解促進剤を溶解させるため組成物中に溶剤が使用されることができる。用いることができる溶剤としては、これらに限定されるものではないが、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、メチルベンゼン、ジメチルベンゼン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキ

シプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、乳酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種以上の組み合わせで使用される。

【0050】更に、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエステル等の高沸点溶剤を上記溶剤と種々の比率で単独あるいは組み合わせで使用することができる。

【0051】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、ストリレーション（筋）なしで基板上に均一な層のレジスト膜を作成するために、ストリレーション防止剤あるいは均一化剤（leveling agent）を添加することができる。そのようなストリレーション防止剤あるいは均一化剤は、レジスト層あるいは膜を均一な厚さにする。言い換えると、均一化剤は、その層が基体表面上に延ばされるときレジスト層の表面の筋の形成を防止する為に使用される。ストリレーション防止剤は、レジスト組成物の全固形分（重量）に対して5%以下で使用される。ストリレーション防止剤の1つの適切な例として、ノニオン系シリコン変性ポリマーである。好ましい化合物として、TROKYD 366（トロイ ケミカル社製、Newark, N. J.）。ストリレーション防止剤の別の1つの適切な例として、フルオロ脂肪族の重合エステル界面活性剤である。好ましい化合物としてFC-430 FLUORAD（3M製、St. Paul, MN）である。ノニオン性界面活性剤もこの目的のために使用でき、例えば、ノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール、オクチルフェノキシ（エチレンオキシ）エタノール、ジノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレングリコールジラウレート、ポリオキシエチレングリコールジステアレートを含む。また、オルガノシロキサンポリマーや、アクリル酸、メタクリル酸含有ポリマーも使用できる。

【0052】他のストリレーション防止剤あるいは均一化剤としては下記に挙げることができる。

（a）ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；

（b）ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリ

マー類、

（c）ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、

（d）ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンの脂肪酸エステル類

10 【0053】これらのストリレーション防止剤あるいは均一化剤の本発明の組成物中の配合量は、アルカリ可溶性樹脂及びPAC100重量部当たり、通常、2重量部以下である。これらのストリレーション防止剤あるいは均一化剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0054】可塑剤は、フォトレジスト組成物のコーティング特性、接着特性を改良させ、基体上に平滑で均一な厚さを有するフォトレジストの薄い層（膜）の適用を可能にする。使用することができる可塑剤は、例えばリン酸トリ（n-ブチル）エステル、ステアリン酸、ジカンファ（dicamphor）、ポリプロピレン、アセタール樹脂、フェノキシ樹脂が挙げられ、樹脂と感光物の全重量に対して10重量%以下添加することができる。

【0055】吸光剤は、基板からのハレーションを防止する目的や透明基板に塗布した際の視認性を高める目的で、必要に応じて添加される。吸光剤は通常、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、100重量部以下、好ましくは50重量部以下、更に好ましくは30重量部以下の割合で配合される。架橋剤は、耐熱性、耐ドライエッチング性、感度を改良する目的で、本発明のフォトレジスト組成物に添加することができる。使用できる架橋剤の例としては、メラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等にホルムアルデヒドを作用させた化合物、エポキシ化合物、アルデヒド類、アジド化合物、有機過氧化物、ヘキサメチレントトラミン等を挙げることができる。これらの架橋剤は、レジスト組成物全重量に対して、10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合できる。架橋剤の配合量が10重量部を超えると感度が低下し、スカム（レジスト残渣）が生じるようになり好ましくない。

【0056】接着助剤は、主に、基板とレジスト層との密着性を向上させ、特にエッチング工程においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加されることができる。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラ

、ヘキサメチルジシラン、N、N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、リメチルシリルイミダゾール、ビニルトリクロロシラ、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ベンゾトリアゾール、ベンゾミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアール、2-メルカプトピリミジン-1、1-ジメチルレア、1、3-ジメチルウレアチオカルバミド等を挙ることができる。これらの接着助剤は、レジスト組成100重量部に対し、通常10重量部未満、好ましく5重量部未満の割合で配合される。

0057】調整された感放射線性レジスト組成物は、イッピング塗布、スプレー塗布、ワイアリング塗布、ブレード塗布のようなフォトレジスト分野で使用されている通常の方法によって基体上に適用されることができ。例えば、スピン塗布する場合、レジスト混合物は、ピン塗布機の型、回転速度、及びスピニングプロセス時間により所望の厚さの塗布膜を供給するために、固分の割合について調整されることができる。適用可能基体としては、シリコン、アルミニウムあるいは重合樹脂、二酸化シリコン、不純物を添加した二酸化シリコン、シリコン樹脂、砒化ガリウム、窒化シリコン、タタル、銅、ポリシリコン、セラミック及びアルミニウム/銅混合物を含む。これら基体の塗布表面は、フォトレジスト層が適用される前に、通常の接着助剤(例えば、ヘキサメチルジシラゼン)で下塗りされているもよ。

0058】上記の方法により製造されたフォトレジスト層は、特に、マイクロプロセッサや他の微細IC構成成分の製造に使用できるような、二酸化珪素あるいは珪素層でコートされたシリコンウエハへの適用が好である。アルミニウムあるいはアルミニウムでコートされた基体にも使用できる。その基体は、種々の重合性リマー、特にポリエステルやポリオレフィンのような明なポリマーも使用できる。レジスト溶液がその基体に塗布された後、その塗布基体は、約70℃〜125℃で、実質的に全ての溶剤が蒸発し、均一な感放射線性布物のみが基体上に残るようにベークする。塗布基体、それから所望のマスク、ネガ、ステンシル、テンプレート等を使用して製造される所望の露光パターンで、射線(UV)、特に紫外線で露光されることができ。フォトレジスト塗布基体を処理するのに使用される従来の画像形成方法あるいは装置は、本発明において使用することができる。UV光が好ましい放射線である、その代わりに可視光線、電子あるいはイオン線およびX線のような他の放射線も使用することができる。

0059】露光されたレジスト塗布基体は、好ましく、画像の質や解像力を向上させるために、約100℃

〜130℃で30〜300秒で露光後加熱(PEB)される。露光されたレジスト塗布基体は、次にアルカリ水溶液で現像される。この溶液は、好ましくは、例えば窒素ガスにより攪拌される。水溶性アルカリ現像液の例としては、下記の水溶液を含む；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、エタノールアミン、コリン、リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム等を含む。本発明において好ましい現像液は、アルカリ金属の水酸化物、リン酸化物、珪酸化物、あるいはそれらの混合物、及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシドのいずれかの水溶液が挙げられる。

【0060】好ましい現像技術は、スプレー現像、パドル現像あるいはそれらの組み合わせを含むものも挙げられる。その基体は、露光部の全てのレジスト塗布物が溶解するまで、現像液で処理される。一般的に、現像時間は、約10秒〜約3分である。現像液による塗布ウエハの選択的溶解の後、それらは、好ましくは、現像液あるいは塗布物の残存物を除去する目的や更なる現像を停止させるために、脱イオン水により洗浄される。この洗浄工程(現像プロセスの一部)の後、過剰の水を除去するために、フィルターされた空気を吹き付けることによる乾燥が行われる。現像後の加熱処理あるいはベークが、塗布物の密着性の向上やエッチング液及び他の物質に対する化学的耐性を向上させるために行われる。この現像後の加熱処理は、塗布物の熱変形温度以下での塗布物および基体のベイクングを含む。

【0061】工業的な応用において、特にシリコン/二酸化シリコン型基体上のマイクロ回路ユニットの製造においては、その現像された基体は、それから、緩衝されたフッ化水素酸エッチング液あるいはプラズマガスエッチで処理される。本発明におけるレジスト組成物は、種々の酸エッチング液やプラズマガスに対して耐性があり、基体のレジスト塗布領域における効果的な保護を供給する。その後、残存したフォトレジスト塗布物は、従来のフォトレジスト剥離工程により、エッチングされた基体表面から除去することができる。以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、%は、他に指定のない限り、重量%を示し、全ての温度は摂氏(℃)である。

【0062】

【実施例】

合成例1-14と比較合成例C-1〜C-14

合成例1のノボラック樹脂が下記の一般的方法により合成された。m-クレゾール(194.65g; 1.80モル)、p-クレゾール(9.73g; 0.09モル)、2,3-キシレノール(62.31g; 0.51モル)、p-メトキシフェノール(74.49g; 0.60モル)のフェノール混合物と37.17%ホルマリン水溶液(222.98g; 1.97モルのホルムアル

デヒド)を攪拌機、還流冷却管および温度計を取り付けた1リットルの三つ口フラスコで混合した。それに90℃で攪拌下、シュウ酸2水和物1.13gを添加した。30分後、浴温を130℃に上げ、更に3時間30分攪拌し内容物をリフラックスさせた。次いで、浴温を約1時間かけて200℃まで上げ、未反応のホルマリン、水等を除去した。さらに1時間常圧留去を行った後、徐々に1mmHgまで減圧して未反応のモノマー等を留去した。減圧留去には1時間を要した。溶融したアルカリ可溶性ノボラック樹脂を室温に戻して回収した。得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は4260(ゲルろ過クロマトグラフィー(GPC);ポリスチレン換算)であった。

【0063】このノボラック樹脂100gを1000gのアセトンに溶解し、攪拌下n-ヘキサン1000gを添加した。更に室温下30分攪拌の後、その液を層分離させるために1時間静置した。上層をデカンテーション除去した後、固体のノボラック樹脂を得るために残った下層をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去した。分別されたノボラック樹脂の重量平均分子量は86

30(ポリスチレン換算)、分子量分散度は2.4であった。他のノボラック樹脂(合成例2-14と比較合成例C-1~C-14)は、表1に記載のモノマーを所定のモル%仕込み(m-クレゾール:p-クレゾール:キノレノール:メトキシフェノール)に代える以外は、上記と同様にして合成した。なお、表中分別方法Aは上記同様にノボラック樹脂100gを1000gのアセトンに溶解し、n-ヘキサン1000gを用いて分別を行った方法を示し、分別方法Bはノボラック樹脂100gを1000gのアセトンに溶解し、n-ヘキサン2000gを用いて分別を行ったことを示す。表1における「モル比」は、m-クレゾール/p-クレゾール/キノレノール/メトキシフェノールの供給原料のモル比率を示す。「Pd」は、分子量分布( $M_w/M_n$ で示される)である。アルカリ現像速度(オンゲストローム/秒)は、23℃で、2.38重量%TMAH水溶液現像液で決定した。

【0064】

【表1】

表1

ノボラック樹脂の合成例(1-14)と比較合成(C-1-C-14)

19

合成	キシレノール	メトキシフェノール	モル比	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> (分別)	分別 方法	P <sub>d</sub>	アルカリ 溶解速度 (Å/aec)
1	2,3-	p-	60/3/17/20	4,260	8,630	A	2.4	22
2	2,3-	p-	50/3/27/20	3,870	7,110	A	2.3	36
3	2,3-	p-	50/3/17/30	5,120	10,030	A	3.1	31
4	2,3-	p-	70/3/17/10	5,530	12,040	A	3.2	6.2
5	2,3-	p-	80/3/10/7	2,360	5,410	A	2.3	95
6	2,3-	m-	50/3/27/20	3,650	6,030	A	2.6	20
7	2,3-	o-	50/3/27/20	4,510	9,120	A	2.8	25
8	3,5-	p-	60/3/17/20	4,150	8,350	A	2.9	33
9	3,5-	m-	50/3/27/20	2,680	5,670	B	2.5	18
10	3,5-	o-	70/3/17/10	6,210	15,020	A	3.7	4.5

(11)

特開平10-186650

20

【表2】

【0066】

表1 (つづき)

合成	キシレノール	メトキシフェノール	モル比	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> (分別)	分別 方法	P <sub>0</sub>	アルカリ 溶解速度 (Å/sec)
11	3,4-	p-	50/3/27/20	3,180	8,110	A	2.4	56
12	3,4-	m-	70/3/17/10	5,270	8,620	B	2.6	38
13	3,4-	o-	40/3/17/40	3,270	5,190	A	2.6	23
14	2,3-	p-	60/3/17/20	4,540	9,440	A	3.5	18
C-1	2,5-	p-	50/3/17/20	3,990	7,310	A	2.2	38
C-2	2,5-	p-	60/3/27/20	4,120	8,480	A	2.5	20
C-3	2,5-	m-	50/3/27/20	3,510	5,890	A	2.5	19
C-4	2,5-	o-	50/3/27/20	4,730	9,540	A	2.8	23
C-5	2,3-	p-	60/0/20/20	4,190	8,410	A	2.4	23
C-6	2,3-	p-	60/5/15/20	4,310	8,790	A	2.4	21
C-7	2,3-	p-	60/10/10/20	4,270	8,660	A	2.4	22
C-8	2,3-	p-	50/3/27/20	6,090	12,510	A	4.5	12

【表3】

(12)

22

特開平10-186650

表1(つづき)

合成	キシレノール	メトキシフェノール	モル比	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> (分別)	分別 方法	P <sub>d</sub>	アルカリ 溶解速度 (Å/sec)
C-9	2,3-	p-	50/3/27/20	5,860	13,770	A	3.7	2.7
C-10	2,3-	p-	50/3/27/20	2,430	3,280	B	2.4	119
C-11	2,3-	p-	50/3/27/20	6,340	21,900	A	3.7	4.1
C-12	2,3-	p-	50/3/27/20	2,130	2,810	B	2.1	90
C-13	2,3-	None	60/3/37/0	5,380	9,620	A	3.1	7.2
C-14	None	p-	60/3/0/37	4,150	8,680	A	2.6	28

【0067】光活性化化合物(PAC)の合成  
 下記の一般的な方法によりPAC S-1を合成した。  
 下記表2に記載のフェノール化合物(A)(38.9  
 g; 0.10モル)と、1,2-ナフトキノンジアジド  
 -5-スルホニルクロリド(53.7g; 0.189モ  
 ル)を、アセトン500ml中で溶解し、次いで、N-メ  
 チルピペリジン20.8gを徐々に滴下し、25℃で3  
 時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液3リット  
 ル中に注ぎ、生じた沈殿を濾別し、水洗、乾燥を行い、

PAC(S-1)76.6g(収率89%)を得た。

PAC(S-2)は、次の一般的な方法により合成した。

【0068】表2に記載のフェノール化合物(B)(5  
 3.7g; 0.126モル)、1,2-ナフトキノンジ  
 アジド-5-スルホニルクロリド(53.7g; 0.1  
 89モル)を、アセトン800ml中で溶解し、次いで、  
 トリエチルアミン21.2gを徐々に滴下し、25℃で  
 3時間反応させた。反応生成物を上記(S-1)と同様  
 に集め、PAC(S-2)90.2g(収率90%)を

得た。

【0069】他のPAC (S-3) 及び (S-4) は上記PAC (S-2) の合成に記載の方法と同様に、表2記載の異なるフェノール化合物 (C) 及び (D) を用いて合成した。表2において、DNQは、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリドである。「骨\*

\*格」は、下記に示すポリヒドロキシ化合物 (A) ~

(D) の構造について記載した。「アミン」は、エステル化触媒、即ちNMP I はN-メチルピペリジンであり、TEAは、トリエチルアミンである。

【0070】

【表4】

表2  
光活性化合物の合成

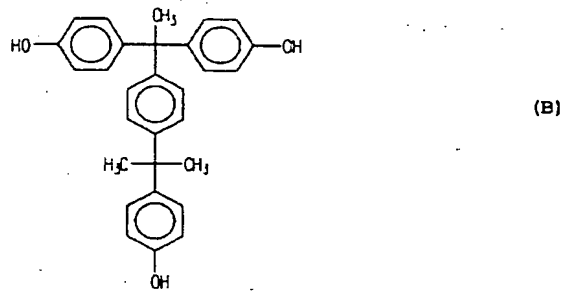
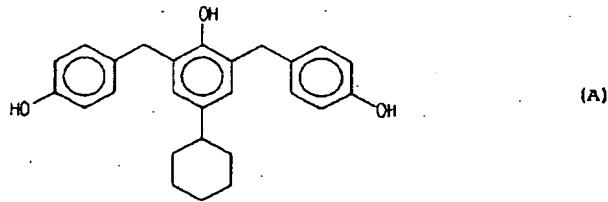
PAC	DNQ	骨格	アミン	収量 (g)	収率 (%)
S-1	53.7 g (0.19 mole)	38.9 g of (A) (0.10 mole)	NMPI (20.8 g)	76.6	89
S-2	53.7 g (0.19 mole)	53.7 g of (B) (0.13 mole)	TEA (21.2 g)	90.2	90
S-3	53.7 g (0.19 mole)	35.3 g of (C) (0.066 mole)	TEA (21.2 g)	75.0	91
S-4	53.7 g (0.19 mole)	60.5 g of (D) (0.11 mole)	TEA (21.2 g)	101.8	95

【0071】

【表5】

表2 (つづき)

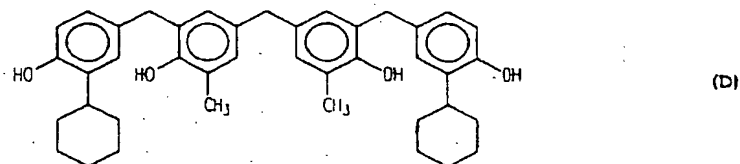
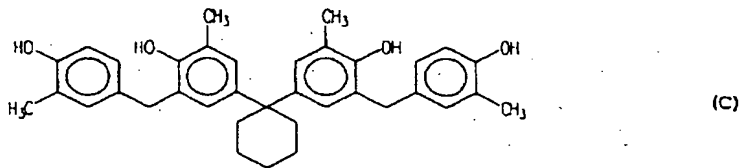
## PAC骨格の構造



【0072】

【表6】

表2 (つづき)



【0073】フォトレジスト例15～29とフォトレジストの比較例C-15～C-32

フォトレジスト例15では、上記ノボラック樹脂No. 1と光活性化合物(S-4)をポリヒドロキシ化合物(P-2)の存在下で表3に示す処方に従ってエチルセロソルブアセートに溶解した。その溶液を、孔径0.10 μmのマイクロフィルターを用いて濾過し、フォトレジスト組成物を調製した。このフォトレジスト組成物を、スピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布し、真空吸着式ホットプレートで90℃、60秒間乾燥して膜

厚が0.97 μmのレジスト膜を得た。フォトレジストの例16～29とフォトレジストの比較例C-15～C-32が上記と同様に作成された。表3における「溶解促進剤」は、表3の下方に示した構造を有する(P-1)～(P-3)を示す。溶剤(Y-1)はエチルセロソルブアセートであり、溶剤(Y-2)はエチル-2-ヒドロキシプロピオネートであり、溶剤(Y-3)は、メチル-3-メトキシプロピオネートであり、溶剤(Y-4)は、エチル-3-エトキシプロピオネートである。

【0074】

表3

実施例のフォトレジスト組成物(15-29)と比較例のフォトレジスト組成物(C-15-C-32)の処方

フォトレジストの例	樹脂		PAC		溶解促進剤		溶剤	
	No.	g	No.	g	No.	g	No.	g
15	1	100	S-4	60	P-2	40	Y-1	630
16	2	100	S-2	75	P-1	40	Y-2/Y-4	545/135
17	3	100	S-3	75	P-1	40	Y-2/Y-4	545/135
18	4	100	S-1	60	P-1	50	Y-2/Y-4	530/135
19	5	100	S-2	80	P-1	30	Y-3	665
20	6	100	S-4	75	P-1	40	Y-1	630
21	7	100	S-1	75	P-3	35	Y-2/Y-4	530/135
22	8	100	S-3	70	P-1	35	Y-3	650
23	9	100	S-2	65	P-2	45	Y-2/Y-4	505/125
24	10	100	S-2	60	P-1	50	Y-1	665
25	11	100	S-4	75	P-1	35	Y-2/Y-4	530/135

【表7】

【表8】

(16)

特開平10-186650

30

【0075】

表3 (つづき)

フォトレジストの例	樹脂		PAC		溶解促進剤		溶剤	
	No.	g	No.	g	No.	g	No.	g
26	12	100	S-3	75	P-2	35	Y-3	665
27	13	100	S-4	75	P-1	40	Y-2/Y-4	545/135
28	14	100	S-1	75	P-1	40	Y-1	680
29	2	100	S-1/S-4	35/35	P-1	40	Y-2/Y-4	530/135
C-15	C-1	100	S-2	75	P-1	40	Y-2/Y-4	545/135
C-16	C-2	100	S-4	60	P-1	40	Y-1	630
C-17	C-3	100	S-4	75	P-1	30	Y-1	650
C-18	C-4	100	S-1	75	P-3	35	Y-2/Y-4	530/135
C-19	C-5	100	S-4	60	P-2	40	Y-1	630
C-20	C-6	100	S-4	60	P-2	40	Y-1	630
C-21	C-7	100	S-4	60	P-2	40	Y-1	630
C-22	C-8	100	S-2	75	P-1	40	Y-2/Y-4	545/135
C-23	C-9	100	S-2	75	P-1	40	Y-2/Y-4	545/135

【表9】

(17)

特開平10-186650

31

32

【0077】  
【表10】

表3 (つづき)

33

(18)

特開平10-186650

34

フोटレジストの例	樹脂		PAC		溶解促進剤		溶剤	
	No.	g	No.	g	No.	g	No.	g
C-24	C-10	100	S-2	75	P-1	40	Y-2/Y-4	545/135
C-25	C-11	100	S-2	75	P-1	40	Y-2/Y-4	545/135
C-26	C-12	100	S-1	75	P-1	40	Y-2/Y-4	545/135
C-27	C-13	100	S-4	70	P-2	45	Y-1	680
C-28	C-14	100	S-4	75	P-2	45	Y-1	695
C-29	2	100	S-2	110	P-1	40	Y-2/Y-4	630/160
C-30	2	100	S-2	30	P-1	40	Y-2/Y-4	430/110
C-31	2	100	S-2	75	P-1	65	Y-2/Y-4	610/150
C-32	2	100	S-2	75	P-1	5	Y-2/Y-4	450/110

【0079】このフォトリソ膜に縮小投影露光装置（ニコン社製縮小投影露光装置NSR-2005i9C）を用い露光した後、110℃で60秒間露光後加熱（PEB）を行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間水洗して乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハ上のレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジスト性能を評価した。結果を下記表4に示す。感度は、0.40μmのマスクパターンを再現するのに必要な露光量の逆数をもって定義し、表3に示された比較例C-15のレジストの感度に対する相対値で示した。解像力は、0.40μmのマスクパターンを再現するのに必要な露光量における限界解像力を表す。デフォーカスラチチュード（DOF）は実効感度において、0.40μmのレジストパターンが膜減りなく分離する焦点の幅を走査型電子顕微鏡で断面観察して評価した。

【0080】

【表12】

20

(P-2)

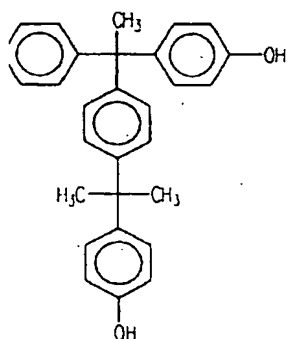
30

(P-3)

35

表3 (つづき)

溶解促進剤の構造



78]

1]

表3 (つづき)

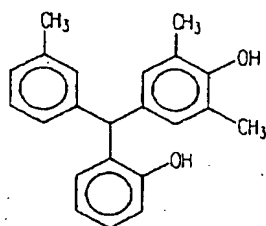
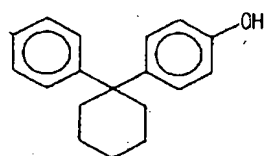


表4

実施例と比較例のフォトレジストの性能

フォトレジストの例	相対感度	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	DOP ( $\mu\text{m}$ )
15	1.2	0.29	1.8
16	1.4	0.28	1.8
17	1.1	0.29	1.8
18	1.1	0.29	1.7
19	1.5	0.30	1.6
20	1.2	0.29	1.8
21	1.2	0.29	1.8
22	1.1	0.29	1.8
23	1.1	0.29	1.8
24	1.1	0.30	1.7
25	1.2	0.29	1.8
26	1.1	0.30	1.7
27	1.2	0.30	1.7
28	1.2	0.29	1.8
29	1.5	0.28	1.8
C-15	1.0	0.32	1.4
C-16	0.9	0.32	1.3
C-17	0.8	0.31	1.3
C-18	0.9	0.32	1.4
C-19	1.1	0.31	1.4
C-20	1.1	0.31	1.3

【0081】

【表13】

表4 (つづき)

フォトレジストの例	相対感度	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	DOF ( $\mu\text{m}$ )
C-21	0.9	0.32	1.2
C-22	1.2	0.34	1.1
C-23	0.7	0.35	0.8
C-24	1.3	0.35	0.8
C-25	0.8	0.33	1.4
C-26	1.4	0.36	0.7
C-27	0.9	0.30	1.5
C-28	0.8	0.34	1.2
C-29	0.6	0.38	1.0
C-30	0.9	0.40	0.6
C-31	1.3	0.36	0.8
C-32	0.6	0.36	1.1

82】上記表4において各評価は以下に示す内容とする。相対感度は、数字が大きい方が高感度である状態である。解像力は、数字が小さいほど細線像していることを示し望ましい。デフォーカス量が大きいほどフォーカスをずらしても画像が形成することを意味し望ましい。表6に示された結果が本発明の構成要件を全て満たすことにより、良好な導ることができる。特定の実施の態様に従って本上記したが、ここに開示した本発明の概念に逸脱

30

しない限り、多くの変化、修飾、異体が可能である事は明かである。従って、その付された特許請求の範囲の概念と広い範囲に入るそのような変化、修飾、異体全てを包含する。

【0083】

【発明の効果】本発明のアルカリ可溶性ノボラック樹脂を用いたポジ型フォトレジストは感度、解像度、デフォーカスラチチュード等のレジスト性能に優れる。

トページの続き。

明者 河辺 保雅

静岡県島田市東町1236-1

(72)発明者 本田 憲治

アメリカ合衆国 ロード・アイランド、バ  
リントン、プリマウス・ドライブ 8

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**